

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

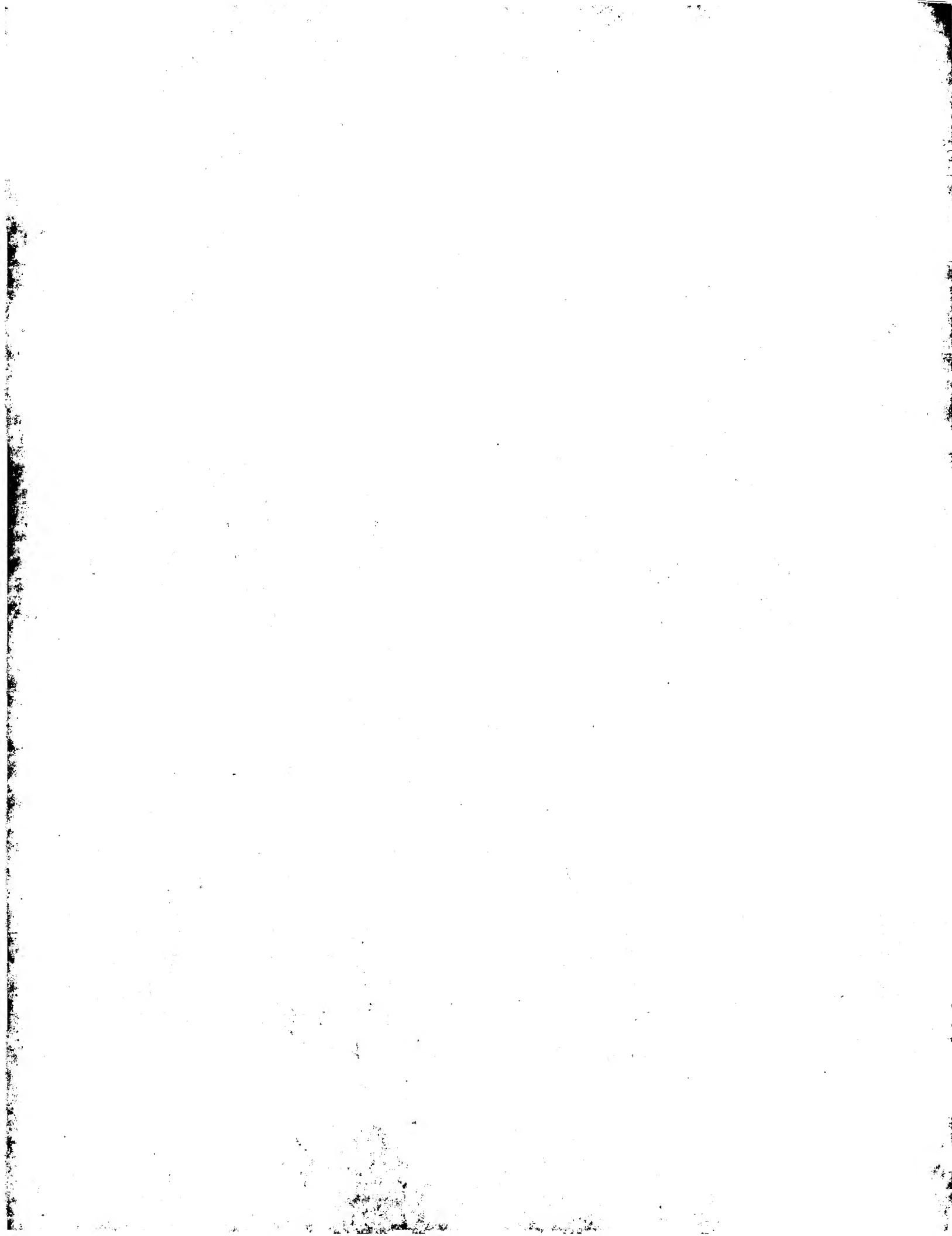
Defective images within this document are accurate representation of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY

**As rescanning documents *will not* correct
images, please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.167.705

(3)

(21) N° d'enregistrement national.

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.00289

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt 5 janvier 1973, à 11 h 17 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 34 du 24-8-1973.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 09 k 3/28.

(71) Déposant : Société dite : KNAPSACK AG., résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, Paris (8).

(54) Stabilisants pour additifs ignifugeants de mousses de polyuréthannes.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 7 janvier 1972, n. P 22 00 750.7 au nom de la demanderesse.

La présente invention concerne des produits qui permettent de stabiliser des additifs ignifugeants contenant du phosphore et des halogènes pour la préparation de mousses de polyuréthannes. Elle comprend également un procédé de stabilisation à l'aide de ces produits.

5 Les polyuréthannes réticulés, en particulier ceux qui possèdent une structure alvéolaire et qu'on désignera ci-après, selon une pratique courante, par l'expression "mousses de polyuréthanes", ont pris une importance considérable dans les domaines d'application les plus variés. Mais, dans de nombreux cas, leur inflammabilité constitue un gros inconvénient.

10 Par suite, dans de nombreux pays, et pour l'utilisation des mousses de polyuréthannes dans l'industrie du bâtiment, dans la construction navale, la construction aérienne, la construction automobile, l'industrie électrique et d'autres encore, il existe des prescriptions légales qui obligent à ignifuguer ces mousses.

15 L'ignifugation de mousses de polyuréthannes par incorporation d'additifs appropriés, est connue. En raison de leur excellente efficacité et de leur facilité d'incorporation, on utilise, de préférence, à cet effet des substances qui contiennent dans leur molécule des atomes de phosphore et des atomes d'halogène, en particulier des atomes de chlore ou de brome, comme éléments actifs. Les agents ignifugeants peuvent être introduits dans le mélange de préparation du polyuréthane en tant qu'additif pur ou en tant que substance réactive qui se combine chimiquement avec un des composants de départ. L'agent ignifugeant peut être introduit dans le mélange de préparation du polyuréthane avant le gonflement ou mélangé au préalable avec un ou plusieurs des composants de ce mélange.

20 On utilise, par exemple, comme additifs ignifugeants des polyuréthannes, des esters phosphoriques halogénés comme le phosphate de tris-(β -chloréthyle) ou le phosphate de tris-(2,3-dibromopropyle); dans le groupe des agents ignifugeants réactifs, on trouve des composés hydroxylés ou polyhydroxylés phosphorés et halogénés dans lesquels le phosphore est à l'état de phosphate, de phosphonate ou de phosphinate. De tels agents ignifugeants sont décrits, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 159 605 et n° 3 321 555, dans le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 208 485 et dans le brevet belge n° 770 375. Les agents ignifugeants hydroxylés réactifs ont une propriété commune : ils réagissent avec le composant isocyanate du mélange de préparation du polyuréthane en même temps que les composants de ce mélange réagissent entre eux avec formation

du polyuréthane. On sait que cette dernière réaction est catalysée par des amines tertiaires et/ou des composés organométalliques, de préférence des composés stanneux; le gonflement du polyuréthane qui se forme est provoqué par des agents gonflants tels que le trichlorofluorométhane et/ou l'eau, également présents dans le mélange de réaction.

D'une manière générale, les agents ignifugeants phosphorés et halogénés confèrent aux mousse de polyuréthanes une bonne protection contre les flammes. Mais leur possibilité d'application dépend essentiellement de la mesure dans laquelle ils affectent les propriétés physiques initiales des mousse de polyuréthanes dans lesquelles on les a introduits. Or, ces agents ignifugeants possèdent un inconvénient grave : lorsqu'on les introduit en grande quantité dans des blocs de mousse présentant un volume d'environ 0,1 à 1 m³, sous l'effet de l'accumulation de la chaleur dégagée par la réaction de gonflement et de réticulation, ils déclenchent une réaction secondaire indésirable qui conduit à une combustion ou au moins à une coloration du polyuréthane à l'intérieur du bloc de mousse. Cette réaction secondaire est probablement provoquée par une décomposition partielle à la chaleur de l'agent ignifugeant phosphoré et halogéné. Ces combustions ou colorations internes se manifestent à partir de doses d'environ 5 à 10 % en poids d'agent ignifugeant, par rapport au poids de la mousse. Malheureusement, ces concentrations sont en général nécessaires pour parvenir à une protection suffisante contre les flammes, méritant l'appréciation "auto-extinguible" selon la norme américaine ASTM D 1692-68T.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'en introduisant des petites quantités de certains composés dans le mélange de préparation du polyuréthane, on provoquait une stabilisation suffisante de l'agent ignifugeant phosphoré et halogéné pour que la combustion ou coloration interne du bloc de mousse de polyuréthane ne se manifeste pas.

L'invention concerne donc des produits permettant de stabiliser contre les effets de la chaleur les additifs ignifugeants phosphorés et halogénés pour la préparation des mousse de polyuréthanes, ces produits se caractérisant en ce qu'ils consistent en hydrocarbures aliphatiques substitués ou non substitués contenant de 4 à 20 atomes de carbone et portant au moins une double liaison carbone-carbone réactive dans leur molécule, les substituants éventuels pouvant consister en groupes hydroxy, carbalkoxy ou en d'autres groupes neutres.

Les stabilisants peuvent également consister en produits naturels contenant les hydrocarbures insaturés et leurs produits de substitution, et ces produits peuvent également, le cas échéant, être époxydés en partie. Ainsi par exemple, l'oléate d'éthyle, le maléate de diméthyle, le dodécène-1, 5 l'alcool oléylque et l'huile de soja constituent des stabilisants appropriés. Ils sont de préférence utilisés en proportion d'environ 0,1 à 30 % et plus spécialement de 0,5 à 8 % du poids de l'agent ignifugeant. Leurs propriétés stabilisantes vis-à-vis des agents ignifugeants phosphorés et halogénés se manifestent de préférence au contact avec le phosphate de tris-(β -chloréthyle), 10 le phosphate de tris-(2,3-dibromopropyle), un produit d'addition oxyde de tris-(hydroxyméthyl)phosphine-épichlorhydrine et des polyesters de l'acide orthophosphorique et de polyéthylène glycols substitués par des groupes halogénoalkyle ou halogénoaryle et hydroxyalkyle.

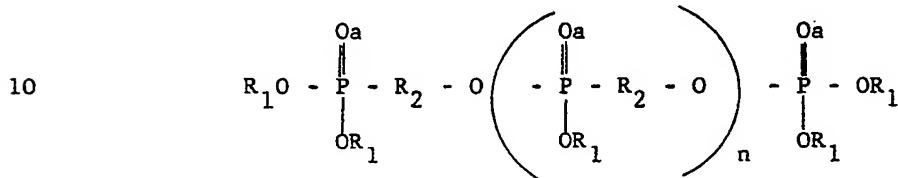
L'invention concerne également un procédé pour stabiliser les additifs ignifugeants phosphorés et halogénés pour la préparation des mousse de polyuréthannes, ce procédé se caractérisant en ce que l'on ajoute au mélange de préparation du polyuréthane contenant les additifs phosphorés et halogénés, comme stabilisants, des hydrocarbures aliphatiques substitués ou non contenant de 4 à 20 atomes de carbone et portant au moins une double liaison carbone-carbone réactive dans leur molécule, les substituants éventuels pouvant consister en groupes hydroxy, carbalkoxy ou en autres groupes neutres.

Comme on l'a déjà signalé, les produits ajoutés comme stabilisants au mélange de préparation du polyuréthane peuvent consister en produits naturels qui contiennent les hydrocarbures insaturés ou leurs produits de substitution, ces produits naturels pouvant, le cas échéant, être époxydés partiellement. Parmi les stabilisants qui conviennent on citera entre autres l'oléate d'éthyle, le maléate de diméthyle, le dodécène-1, l'alcool oléylque et l'huile de soja. Les stabilisants sont de préférence introduits dans le mélange de préparation du polyuréthane en proportion d'environ 0,1 à 30 et plus spécialement de 0,5 à 8 % du poids de l'agent ignifugeant. Les stabilisants peuvent être introduits dans le mélange de préparation du polyuréthane immédiatement avant le gonflement; mais on peut également mélanger un ou plusieurs composants avec le stabilisant avant la préparation.

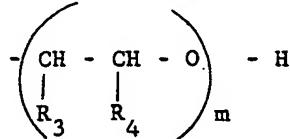
On stabilisera de préférence à l'aide des produits de l'invention, 35 dans le mélange de préparation du polyuréthane, le phosphate de tris-(β -chloréthyle), le phosphate de tris-(2,3-dibromopropyle), un produit d'addition oxyde de tris-(hydroxyméthyl)phosphine-épichlorhydrine ou des

polyesters de l'acide orthophosphorique et de polyéthylène glycols portant des substituants halogénoalkyle ou halogénoaryle et hydroxyalkyle.

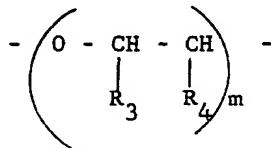
Les polyesters de l'acide orthophosphorique et de polyéthylène glycols substitués par des groupes halogénoalkyle ou halogénoaryle et hydroxy-
5 alkyle sont plus particulièrement des composés tels que ceux décrits dans le brevet belge n° 770 376. Ces composés se caractérisent par la formule générale I ci-après



dans laquelle a est égal à 0 ou à 1, n est un nombre dont la valeur va de 0 à 4, R₁ représente au moins un reste hydrocarboné halogéné et au moins un radical hydroxylé de formule générale II



20 et R₂ représente un radical de formule générale III



25 les symboles R₃ et R₄ des formules II et III représentant un atome d'hydrogène ou un reste hydrocarboné en C₁-C₆ éventuellement halogéné, et m représentant un nombre dont la valeur va de 1 à 10, de préférence de 1 à 4.

R₁ représente de préférence un reste aliphatique ou cycloaliphatique substitué une ou plusieurs fois par des halogènes, par exemple un reste 2-chloréthyle ou 2,3-dibromopropyle, ou un reste aryle contenant au maximum 8 atomes de carbone et substitué une ou plusieurs fois par des halogènes; R₃ et R₄ peuvent représenter chacun un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou chlorométhyle.

35 L'introduction des stabilisants selon l'invention dans la préparation des mousses de polyuréthannes n'affecte que dans une mesure négligeable le processus de gonflement. La durée de gonflement et la durée au bout de laquelle la mousse est "hors-toucher", qui constituent des facteurs importants dans la

fabrication industrielle de ces mousse, ne sont pas modifiées. De même, les additifs stabilisants de l'invention n'ont qu'une influence négligeable sur les propriétés physiques des mousse finies, en particulier la résistance à la compression ou à la déchirure, l'élasticité, la stabilité dimensionnelle, la densité apparente et, pour les mousse molles, la structure alvéolaire ouverte. On sait que, pour obtenir des mousse possédant de meilleures propriétés mécaniques, en particulier une plus grande dureté, on utilise un excès de di- ou de polyisocyanate par rapport aux quantités théoriques. Cet excès peut être porté des valeurs habituelles de 2 à 10 % en poids à plus de 20 % en poids sans que, en présence des stabilisants de l'invention, il se manifeste une coloration ou une combustion interne de la mousse.

10 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentage s'entendent en poids sauf mention contraire.

15

EXEMPLE 1

On prépare un bloc de mousse molle de polyuréthane de 6 kg dans un récipient de dimensions 60 x 60 x 70 cm selon la formule suivante :

20 90 parties d'un polyéther-polyol d'indice d'hydroxyle 46 (mg de KOH par g de produit) (produit de marque Desmophen 3 800 de la firme Bayer)

10 parties d'un polyol phosphoré et chloré contenant 12,9 % de P, 23,8 % de Cl, indice d'OH : 95

4,2 parties d'eau

25 1,5 partie d'un agent émulsifiant du type silicone (produit de marque Schaumstabilisator U 132 de la firme Wacker-Chemie)

0,21 partie de dioctanoate stanneux

0,12 partie d'éther bis-(2-diméthylaminoéthylique)

30 55,6 parties de diisocyanate de toluylène, mélange de 80 % de l'isomère 2,4- et 20 % de l'isomère 2,6-.

Toutes les matières premières sont mélangées dans l'ordre ci-dessus à température ambiante et coulées immédiatement dans le récipient. La mousse obtenue présente une densité apparente de 25 kg/m³ et lorsqu'elle est soumise à l'essai de combustion de la norme américaine ASTM D 1692-68T, elle est 35 appréciée "auto-extinguible". Mais la mousse présente un noyau d'un diamètre d'environ 35 cm dont la couleur diminue du brun sombre au jaune de l'intérieur vers l'extérieur.

On prépare par le même mode opératoire un second bloc de mousse, avec la même formule de base mais en introduisant en outre dans le mélange 0,2 partie d'oléate d'éthyle. Le bloc obtenu possède également une densité apparente de 25 kg/m^3 et est auto-extinguible à l'essai de combustion

5 ASTM D 1692-68T. Mais dans toutes ses parties, le bloc de mousse se distingue par une coloration d'un blanc pur. Le polyol phosphoré et chloré utilisé comme agent ignifugeant a été préparé de la manière suivante :

dans un ballon rond équipé d'un agitateur, on mélange à température ambiante 2 950 g de phosphate de tris-(2-chloréthyle), 294 g d'anhydride phosphorique et 394 g d'acide polyphosphorique (à 84 % de P_2O_5). On ajoute ensuite au mélange à 60°C 32 g de H_2PO_3 et 10 g de Na_2HPO_4 . Après 3 h de chauffage à 90°C , on fait réagir le mélange à $60-80^\circ\text{C}$ avec de l'oxyde d'éthylène introduit jusqu'à saturation du mélange. L'oxyde d'éthylène en excès est chassé par de l'azote. On obtient en produit de réaction 4 608 g 15 d'un polyol incolore possédant les propriétés indiquées plus haut.

EXEMPLE 2

On prépare un bloc de mousse molle de polyuréthane de 5 kg dans un récipient en carton de dimensions $50 \times 50 \times 70 \text{ cm}$, conformément à la 20 formule suivante, de manière analogue à l'exemple 1 :

100 parties d'un polyétherpolyol d'indice d'OH 42 (Desmophen 7 100
de la firme Bayer)
8 parties de phosphate de tris-(2,3-dibromopropyle)
4 parties d'eau
25 1,2 partie d'un agent émulsifiant du type silicone (produit du commerce L 520 de la firme Union Carbide)
0,22 partie de dioctanoate stanneux
0,1 partie de triéthylènediamine
58,3 parties de diisocyanate de toluylène, mélange de 80 % de 30 l'isomère 2,4- et 20 % de l'isomère 2,6-.

Le bloc de mousse obtenu présente au centre une zone de combustion d'un diamètre de 20 cm; le point central de cette zone est noir et très cassant. Si par contre, dans le même mélange de préparation on ajoute avant gonflement 0,5 partie de maléate de diméthyle, on obtient un bloc de mousse non coloré dans toutes ses parties. Dans les deux cas, c'est-à-dire avec ou sans le stabilisant, on obtient un bloc de mousse de densité apparente 28 kg/m^3 qui est apprécié "auto-extinguible" à l'essai de combustion de la norme ASTM D 1692-68T.

EXEMPLE 3

On prépare dans un grand sac en polyéthylène un bloc de mousse dur de polyuréthane de 10 kg à la formule suivante :

5 100 parties d'un polyétherpolyol présentant un indice d'hydroxyle de 520 (produit de marque Caradol 520 de la firme Shell-Chemie)

25 parties de phosphate de tris-(β -chloréthyle)

3 parties de triéthylamine

1 partie d'eau

10 1 partie d'un agent émulsifiant du type silicone (produit Schaumstabilisator U 119 de la firme Wacker-Chemie)

24 parties de trichlorofluorométhane

150 parties de 4,4'-diisocyanate de méthylènediphényle.

Le produit obtenu présente dans la partie centrale des colorations d'un brun moyen dont l'intensité diminue de l'intérieur vers l'extérieur, jusqu'à un diamètre d'environ 45 cm. Si on part de la même formule mais en introduisant 4 parties d'une huile de soja partiellement époxydée, on obtient une mousse possédant en tous endroits une coloration régulière beige clair.

20 Dans les deux cas, la mousse présente une densité apparente de 37 kg/m^3 et est appréciée "auto-extinguible" à l'essai ASTM D 1692-68T.

EXEMPLE 4

On prépare comme décrit dans l'exemple 1 un bloc de mousse dur de polyuréthane de 10 kg à partir des constituants ci-après que l'on fait gonfler dans un sac de polyéthylène :

25 75 parties d'un polyétherpolyol d'indice d'OH 520 (Caradol 520 de la firme Shell-Chemie)

30 25 parties d'un polyol phosphoré et chloré à 11,1 % de P, 15,9 % de Cl, indice d'OH 220

3 parties de triéthylamine

1 partie d'eau

1 partie d'agent émulsifiant du type silicone (Schaumstabilisator U 119 de la firme Wacker-Chemie)

24 parties de trichlorofluorométhane

35 130 parties de 4,4'-diisocyanate de méthylènediphényle.

La mousse obtenue présente une densité apparente de 35 kg/m^3 et est classée "auto-extinguible" à l'essai d'inflammation de la norme ASTM D 1692-68T.

Mais au centre, cette mousse présente des colorations brunes à violettes et en outre plusieurs crevasses.

Si dans le mélange de départ, on introduit 3 parties de dodécène-1, la mousse obtenue présente à tous endroits une coloration beige clair sans 5 perdre ses propriétés d'auto-extinction.

Le polyol phosphoré et chloré utilisé comme agent ignifugeant a été préparé de la manière suivante :

dans un ballon rond équipé d'un agitateur, on mélange 1 863 g de phosphate de tris-2-chloréthyle), 737 g d'acide polyphosphorique à 84 % de 10 P_2O_5 , 26 g d' H_3PO_3 et 8 g de Na_2HPO_4 et on chauffe le mélange pendant 1 h à 150°C. On introduit ensuite à 80°C de l'oxyde d'éthylène jusqu'à saturation. L'excès d'oxyde d'éthylène est chassé par de l'azote. On obtient 4 426 g d'un polyol jaunâtre possédant les propriétés indiquées ci-dessus.

15 EXEMPLE 5

On prépare un bloc de mousse dur de polyuréthane de 10 kg à partir de la formule suivante, en faisant gonfler dans un sac de polyéthylène :

75 parties d'un polyétherpolyol d'indice d'OH 520 (Caradol 520
de la firme Shell-Chemie)
20 25 parties d'un polyol phosphoré et chloré à 25 % de Cl, 7,4 % de P, indice d'OH : 420, préparé à partir de l'oxyde de tris-(hydroxyméthyl)phosphine et de l'épichlorhydrine par le procédé décrit dans le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 206 485

25 3 parties de triéthylamine
1,0 partie d'eau
1,0 partie d'un agent émulsifiant du type silicone (Schaumstabilisator U 119 de la firme Wacker-Chemie)

30 18 parties de trichlorofluorométhane
140 parties de 4,4'-diisocyanate de méthylènediphényle.
Le produit obtenu possède une densité apparente de 50 kg/m³, il est auto-extinguible à l'essai ASTM D 1692-68T mais il présente des colorations brunes dans la partie centrale.

35 Lorsqu'on ajoute au mélange de préparation ci-dessus 1,5 partie d'alcool oléilique, on obtient un produit dont l'aspect ne se distingue de celui du produit témoin que par une coloration uniforme beige clair dans toute la masse.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1 - Produits permettant de stabiliser contre les effets de la chaleur les additifs ignifugeants phosphorés et halogénés pour la préparation des mousses de polyuréthannes, caractérisés en ce qu'ils consistent en hydrocarbures aliphatiques contenant de 4 à 20 atomes de carbone, substitués ou non et portant au moins une double liaison carbone-carbone réactive dans leur molécule, les substituants éventuels pouvant consister en groupes hydroxy, carbalkoxy ou autres groupes neutres.
- 2 - Stabilisants selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils consistent en produits naturels qui contiennent les hydrocarbures saturés ou leurs produits de substitution, ces produits naturels pouvant éventuellement être époxydés en partie.
- 3 - Stabilisants selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils consistent en oléate d'éthyle, maléate de diméthyle, dodécène-1, alcool oléylque ou huile de soja.
- 4 - Stabilisants selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'on les utilise en proportions d'environ 0,1 à 30 %, de préférence de 0,5 à 8 % du poids de l'agent ignifugeant.
- 5 - Stabilisants selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils stabilisent des additifs halogénés consistant en phosphate de tris-(β -chloréthyle), phosphate de tris-(2,3-dibromopropyle), un produit d'addition oxyde de tris-(hydroxyméthyl)phosphine-épichlorhydrine ou des polyesters de l'acide orthophosphorique et de polyéthylèneglycols substitués par des groupes halogénoalkyle ou halogénoaryle et hydroxyalkyle.
- 6 - Procédé pour stabiliser les additifs ignifugeants phosphorés et halogénés pour la préparation des mousses de polyuréthannes, le procédé se caractérisant en ce que l'on ajoute comme stabilisants au mélange de préparation du polyuréthane, contenant des additifs phosphorés et halogénés, des hydrocarbures aliphatiques substitués ou non contenant de 4 à 20 atomes de carbone et portant au moins une double liaison carbone-carbone réactive dans la molécule, les substituants pouvant consister en groupes hydroxy, carbalkoxy ou en d'autres groupes neutres.
- 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on ajoute au mélange de préparation du polyuréthane, en tant que stabilisants, des produits naturels qui contiennent les hydrocarbures insaturés ou leurs produits de substitution, ces produits naturels pouvant éventuellement être époxydés en partie.

8 - Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que l'en ajoute au mélange de préparation du polyuréthane, en tant que stabilisant, de l'oléate d'éthyle, du maléate de diméthyle, du dodécène-1, de l'alcool oléylque ou de l'huile de soja.

5 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'on introduit le stabilisant en proportions d'environ 0,1 à 30 %, de préférence de 0,5 à 8 % du poids de l'agent ignifugeant dans le mélange de préparation du polyuréthane.

10 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que l'on introduit le stabilisant dans le mélange de préparation du polyuréthane immédiatement avant gonflement de ce dernier ou en ce que l'on mélange au préalable le stabilisant avec un ou plusieurs composants du mélange de préparation du polyuréthane.

15 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que le mélange de préparation du polyuréthane contient, en tant qu'additifs ignifugeants phosphorés et halogénés du phosphate de tris-(β -chloréthyle), du phosphate de tris-(2,3-dibromopropyle), un produit d'addition oxyde de tris-(hydroxyméthyl)phosphine-épichlorhydrine ou des polyéthers de l'acide orthophosphorique et de polyéthylèneglycols portant 20 des substituants halogénoalkyle ou halogénoaryle et hydroxyalkyle.

